Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg
Vorstand: Professor Dr. F. G. Fischer.

Ueber die Synthese von *a*-Pyridyl- und von *a*-Chinolyl-carbinolen.

Inaugural-Dissertation

verfaßt und der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Julius-Maximilians-Universität zu Würzburg
zur
Erlangung der naturwissenschaftlichen Doktorwürde
vorgelegt am 15. Februar 1940
von

Ernst Pirot
aus Jügesheim,
Kreis Offenbach a. Main.

Würzburg 1940.

Paul Scheiner, Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Würzburg.

Berichterstatter: Professor Dr. B. Emmert
Professor Dr. F. G. Fischer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern!

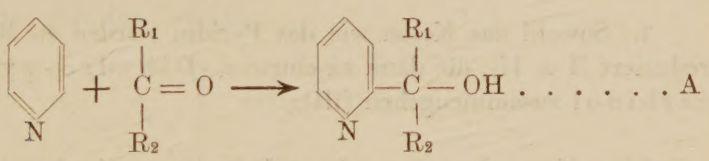
Vorliegende Arbeit wurde am Chemischen Institut der Universität Würzburg auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. B. Emmert von November 1938 bis Februar 1940 ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer möchte ich für all' seine Anregungen und sein mir stets entgegengebrachtes Wohlwollen meinen tiefen Dank aussprechen.

Ueber die Synthese von *a*-Pyridyl- und von *a*-Chinolyl-carbinolen.

In der Dissertation von *E. Asendorf*[1]) und in einer Arbeit von *Emmert* und *Asendorf*[2]) wurde eine neue Methode zur Synthese von α-Pyridyl-carbinolen beschrieben. Zweck meiner Arbeit war es nun, die Grenzen der Gültigkeit der dabei angewandten Reaktion festzustellen.

Die Reaktion verläuft so, daß sich ein Gemisch aus Pyridin und Keton bei Einwirkung von Magnesiummetall und Sublimat nach der Bruttogleichung A in das entsprechende α-Pyridyl-carbinol überführen läßt.



Der Beweis, daß solche Carbinole wirklich entstanden und die Substitution in α-Stellung stattgefunden hatte, wurde von obigen Autoren dadurch erbracht, daß die dargestellten Produkte mit entsprechenden Stoffen, die in der Literatur schon bekannt waren, und deren Konstitution durch anderweitige Synthese sichergestellt war, verglichen wurden. Ihre physikalischen und chemischen Konstanten waren identisch.

---

[1]) Dissertation Würzburg, 1938.

[2]) B **72**, 1188 (1939).

Von *Emmert* und *Asendorf* wurden Carbinole hergestellt aus Aceton, Methyl-äthyl-keton, Acetophenon und Benzophenon mit Pyridin — einige auch mit Picolin — und zwar:

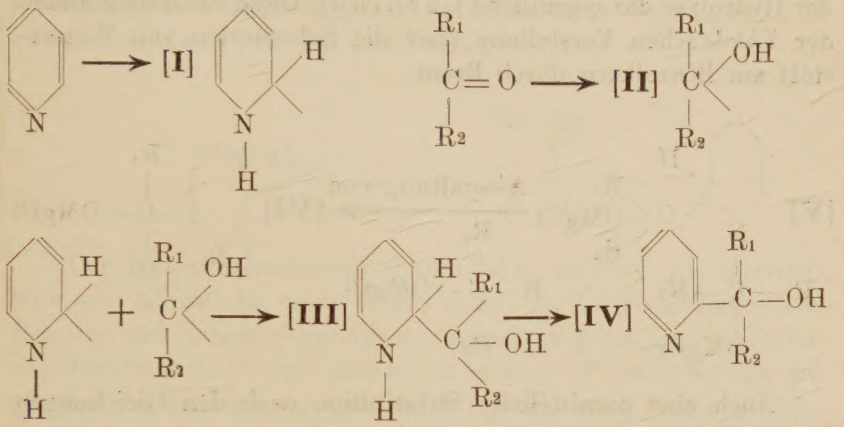
Ausgangsmaterial:	Reaktionsprodukt:
Aceton und Pyridin	α-Pyridyl-dimethyl-carbinol
Methyl-äthyl-keton u. Pyridin	α-Pyridyl-methyl-äthyl-carbinol
Acetophenon und Pyridin	α-Pyridyl-methyl-phenyl-carbinol
Benzophenon und Pyridin	α-Pyridyl-diphenyl-carbinol
Aceton und α-Picolin	α'-(α-Picolyl)-dimethyl-carbinol
Aceton und β-Picolin	α-(oder α'-)-β-Picolyl-dimethyl-carbinol

Zur Erklärung des Reaktionsmechanismus wurde von obigen Autoren zunächst folgende Annahme gemacht:

1.) Sowohl das Keton wie das Pyridin werden zu Radikalen reduziert (I u. II), die dann zu einem α-Dihydro-pyridyl-carbinol zusammengehen (III):

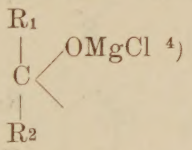
Diese Verbindung kann durch Dehydierung in das eigentliche Carbinol (IV) übergehen. Dabei würde der verfügbare Wasserstoff im Augenblick der Abspaltung einen anderen Teil der Substanzen hydrieren, denn freier Wasserstoff wird bei der Reaktion nie beobachtet. Eine derartige Disproportionierung war bei einem Dihydro-pyridin-Derivat von vornherein nicht unwahrscheinlich[3]):

[3]) Die Hydrierungsprodukte konnten sich in den Harzen befinden, welche bei der Reaktion stets entstehen.



Da aber die Reduktion zu den oben genannten Radikalen nur bei Gegenwart von Wasser verlaufen kann, Pyridin und Keton aber weitgehend wasserfrei angewandt wurden, so wurde eine zweite Erklärung herangezogen:

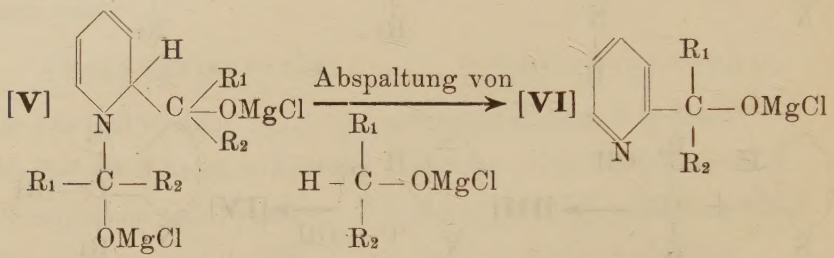
2.) Durch Einwirkung von Magnesium und Sublimat auf das Keton bildet sich das Radikal:



Davon treten zwei mit dem Pyridin zusammen und bilden das Zwischenprodukt (V). Hierbei wird eine Doppelbindung des Pyridins gelöst und nachher das α-ständige Wasserstoff-Atom mit dem Radikal-Rest am Stickstoff als Alkohol abgespalten (VI). Die frühere Doppelbindung wird dadurch wiederhergestellt. Die resultierende Verbindung, ein α-Pyridyl-alkoholat, liefert bei

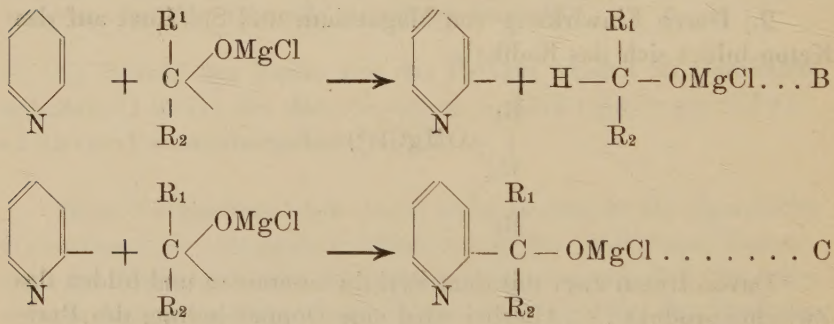
[4]) Vgl. **Karrer**, Lehrbuch 5. Aufl. S. 174; **W. Hückel**, Theoretische Grundlagen, Bd. I, S. 120, 372; **Johlin**, Am. Soc. **39**, (1917), 292.

der Hydrolyse das eigentliche Carbinol. Diese Erklärung ähnelt der *Thiele*'schen Vorstellung über die Substitution von Wasserstoff am Benzolkern durch Brom.



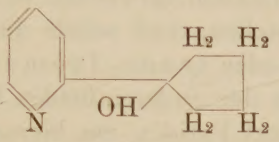
Auch eine unmittelbare Substitution nach den Gleichungen B und C kann angenommen werden:

Das aus dem Keton entstandene Radikal spaltet das α-Wasserstoff-Atom des Pyridins ab, wobei ein Magnesium-alkoholat entsteht. An die freigewordene Stelle tritt ein weiteres Radikal.



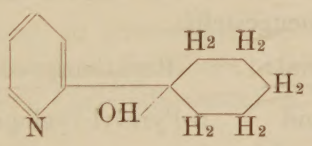
Meine Untersuchungen über den Gültigkeitsbereich der Reaktion erstreckten sich zunächst auf das Verhalten der Ringketone gegenüber Pyridin, wobei hervorgehoben werden muß, daß in der Arbeit von *Emmert* und *Asendorf* nur Ketone nicht ringförmigen Baues behandelt wurden. Als erstes Beispiel wurde das Cyclopentanon gewählt. Es lieferte mit Pyridin unter der

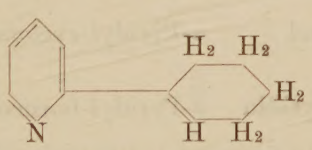
Einwirkung von Magnesium und Sublimat ein α-Pyridyl-cyclopentanol (VII), das noch unbekannt war.

[VII] 

Der Konstitutionsbeweis wurde nicht geführt, da er einerseits sehr schwer ist, andererseits durch die Untersuchungen von *Emmert* und *Asendorf* gezeigt worden ist, daß bei der besprochenen Reaktion das Pyridin immer mit seiner α-Stellung sich angliedert. In Analogie dazu wurde das gleiche auch hier angenommen. Die Ausbeute bei der Darstellung des α-Pyridyl-cyclopentanols war 20% der Theorie, bezogen auf Pyridin.

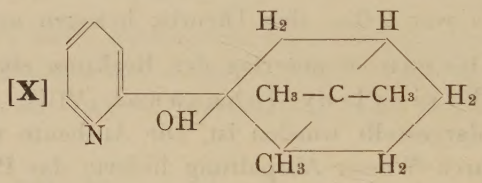
Cyclohexanon unterlag der Reaktion ebenfalls und ergab ein α-Pyridyl-cyclohexanol (VIII), das gleichfalls noch nicht dargestellt worden ist. Die Ausbeute war hier etwas geringer. Durch Wasser-Abspaltung lieferte das Produkt ein α-Pyridyl-cyclohexen, wahrscheinlich von der Formel (IX).

[VIII] 

[IX] 

Da man einen Sechserring angliedern konnte, lag es besonders nahe, Versuche mit Campher anzuschließen. Es zeigte sich aber, daß unter den alten Bedingungen die Reaktion nicht mehr eintrat. Nach vielfachen vergeblichen Versuchen, Aktivierung des Magne-

siums durch Jod, oder Zusatz von metallischem Quecksilber, fand ich schließlich, daß die Reaktion dann verläuft, wenn man statt Magnesium Aluminium verwendet. Es ließ sich α-Pyridyl-borneol (X) darstellen, doch wurde die Frage nicht behandelt, ob hier das cis- oder trans-Isomere entstanden war. Die Ausbeute gegenüber den anderen beiden Ringketonen war mit etwa 5%, bezogen auf Pyridin, am kleinsten[5]). Interessant ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß bei der Campher-pinakon-Darstellung durch Reduktion von Campher mit Natrium in indifferenten Lösungsmitteln die Ausbeute ebenfalls nur etwa 5% beträgt[6]). Dieser Umstand deutet darauf hin, daß zwischen Pinakon-Bildung einerseits und der besprochenen Carbinol-Bildung andererseits ein Parallelismus herrscht.



In der folgenden Tabelle seien die bisher besprochenen Reaktionen zusammengestellt:

Ausgangsmaterial:	Reaktionsprodukt:	Ausbeute:
Cyclopentanon und Pyridin	α-Pyridyl-cyclopentanol	20% bezogen auf Pyridin
Cyclohexanon und Pyridin	α-Pyridyl-cyclohexanol	13,5% bezogen auf Pyridin
Campher und Pyridin	α-Pyridyl-borneol	5% bezogen auf Pyridin

Versuche, Picolin mit Ringketonen zu kuppeln, schlugen fehl, vielleicht, weil eine gewisse sterische Hinderung die Re-

[5]) **Beckmann**, A. **292**, 1 (1895)

[6]) bezogen auf Campher wäre die Ausbeute **9,87%**.

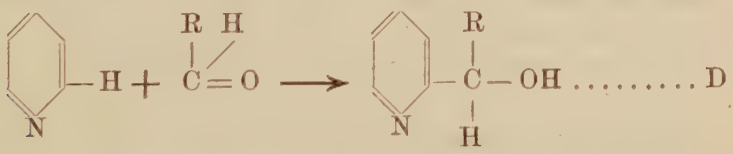
aktion so stark verzögert, daß sie praktisch zu keinem Ergebnis führt.

Nachdem gezeigt war, daß bei den kettenförmigen und Ringketonen Kupplung eintrat, wollte ich zunächst die Reaktion auf Ketone mit doppelter Bindung anwenden. Die Versuche scheiterten, wenigstens beim Beispiel des Benzalacetons, da sich eine starke Verharzungstendenz geltend machte.

Weiterhin wurden Versuche mit Diketonen durchgeführt, von denen erwartet wurde, daß sie mit Pyridin zu den entsprechenden Carbinolen kuppeln würden. Gewählt wurden Benzoylaceton, Dibenzoyl-methan und Benzil. Die Reaktion im gewünschten Sinne trat nicht ein.

Ebenso wurden von mir Versuche mit Ketonsäuren durchgeführt. Die freien Säuren konnten wegen der Salz-Bildung mit Pyridin oder den Metallen nicht angewandt werden, wohl aber ihre Ester. Die Versuche wurden durchgeführt mit Brenztraubensäure-äthylester, Acetessigester und Lävulinsäure-äthylester. Jedoch scheiterten die Versuche mit dieser Gruppe, da fast keine Reaktion eintrat. Das Pyridin wurde nahezu quantitativ zurückgewonnen.

Weiter war es wichtig, zu untersuchen, ob Aldehyde sich der Reaktion zugänglich zeigten. Es sollten hier nach der Bruttogleichung D sekundäre Carbinole entstehen. Untersucht wur-



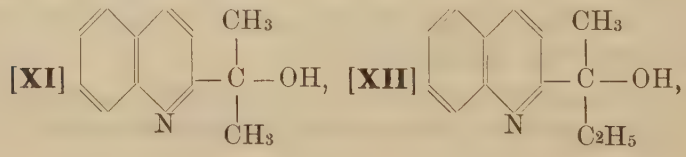
den auf ihre Reaktionsfähigkeit Butyraldehyd als aliphatischer und Benzaldehyd als aromatischer Aldehyd. Es trat keine Umsetzung ein.

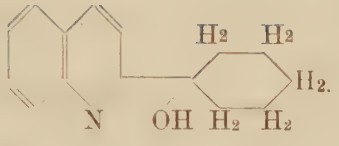
Bisher wurde versucht, Pyridin oder auch dessen Methylprodukte mit einer größeren Zahl der verschiedensten Ketone

oder auch Aldehyde zur Umsetzung zu bringen, wobei der Erfolg verschieden war. Im nächsten Abschnitt werden Versuche beschrieben, welche zum Ziele hatten, Chinolin mit Ketonen zur Reaktion zu bringen.

Es traten hier zunächst Schwierigkeiten auf, welche aber später überwunden wurden. Das Auftreten solcher Schwierigkeiten ist insofern nicht verwunderlich, als schon α-Picolin merklich schwerer reagiert als Pyridin, und Chinolin als ein sowohl in α- als auch in β-Stellung substituiertes Pyridin aufzufassen ist. Zudem wird wegen Vergrößerung des Moleküls die Reaktion vermutlich an sich träger verlaufen. Es war auch nicht möglich, die Reaktion wie beim Pyridin mit Magnesium zu bewerkstelligen. Auch die Anwendung von Aluminium, die bei der Darstellung von α-Pyridyl-borneol Erfolg erzielte, führte, zumindestens was die Ausbeute anbelangt, nicht gleich den gewünschten Erfolg herbei, solange nur eine relativ kleine Metallmenge angewandt wurde. Aber ein zufriedenstellender Umsatz wurde durch Anwendung eines großen Überschusses von Aluminium und viel Sublimat erzielt. Das Aluminium wurde mit Jod aktiviert.

Auch die Isolierung der Carbinole war hier schwieriger. Sie konnte nicht, wie sonst meistens, durch einfache fraktionierte Destillation bewerkstelligt werden, sondern nach anfänglicher fraktionierter Destillation mußte die Abtrennung über die Pikrate gehen. Hergestellt wurden α-Chinolyl-dimethyl-carbinol (XI), α-Chinolyl-methyl-äthyl-carbinol (XII) und α-Chinolyl-cyclohexanol (XIII) und zwar aus Chinolin einerseits und Aceton, Methyl-äthyl-keton und Cyclohexanon andererseits.

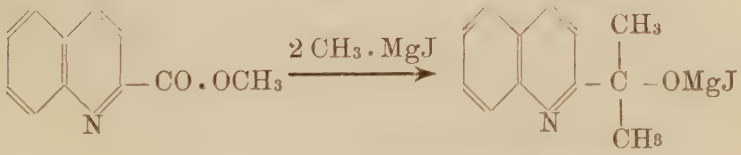


[XIII] 

Ausgangsmaterial:	Reaktionsprodukt:	Ausbeute:
Chinolin und Aceton	α-Chinolyl-dimethyl-carbinol	27,5% bezogen auf Chinolin
Chinolin und Methyl-äthyl-keton	α-Chinolyl-methyl-äthyl-carbinol	22,5% bezogen auf Chinolin
Chinolin und Cyclo-hexanon	α-Chinolyl-cyclohexanol	17% bezogen auf Chinolin

Es schien wünschenswert, auch bei den Chinolyl-Verbindungen einen Konstitutionsbeweis zu führen, insbesondere festzustellen, ob auch hier Kupplung in α-Stellung stattgefunden hatte. Es war nicht ganz unmöglich, daß beim Chinolin, dessen Eigenschaften durch die Kondensation mit den Benzolring dem Pyridin gegenüber einigermaßen modifiziert sind, die Reaktion an einer anderen Stelle (z. B. γ-Stellung) eintritt.

Entsprechende Verbindungen waren in der Literatur noch nicht bekannt. Ich mußte deshalb eine anderweitige Synthese heranziehen. Der Beweis wurde so geführt, daß Chinaldinsäuremethylester (XIV) durch die Umsetzung mit zwei Molen Methylmagnesiumjodid nach der *Grignard*'schen Methode in α-Chinolyl-dimethyl-carbinol übergeführt wurde.

[XIV] 

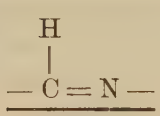
Alle Eigenschaften der so gewonnenen Substanz stimmten mit der von mir aus Chinolin und Aceton hergestellten überein.

Der Schmelzpunkt war identisch, und der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

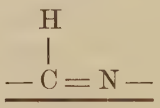
In einer weiteren Versuchsreihe wollte ich statt Pyridin oder Chinolin Naphthalin anwenden. Es lag dem folgender Gedankengang zugrunde:

Tschitschibabin[7]) wurde zu seiner Methode der Darstellung des α-Aminopyridins aus Pyridin und Natriumamid dadurch angeregt, daß Naphthalin sich durch Natriumamid in α-Naphthylamin[8]) überführen läßt. Es war daher vielleicht zu erwarten, daß umgekehrt durch Anwendung der von mir näher untersuchten Reaktion auf Naphthalin und Ketone die entsprechenden Naphthyl-carbinole entstehen würden. Aber eine Reaktion war nicht zu erzwingen, und außer geringer Verharzung wurde alles Naphthalin wieder zurückgewonnen.

Da beim Pyridin und Chinolin die Atom-Gruppe



der von mir untersuchten Reaktion zugänglich ist, wurde auch die Frage behandelt, ob ein System, in dem die Gruppe

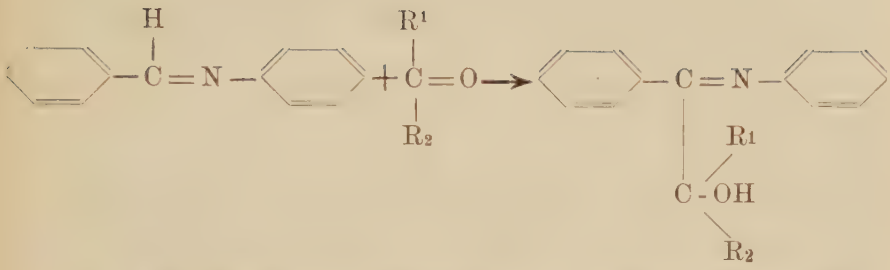


in offener Kette, — jedenfalls nicht in einem aromatischen Ring steht —, mit Ketonen die entsprechenden Carbinole liefert. Gewählt wurde eine *Schiff*'sche Base, das Benzalanilin. Es wäre vielleicht zu erwarten gewesen, daß die Reaktion nach dem folgenden Bruttomechanismus eintritt:

---

[7]) C. **1915, I,** 1605.

[8]) **Sachs,** B. **39,** 3011 (1906).



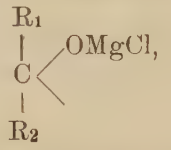
Es fand völlige Verharzung statt, so daß man keinen näheren Aufschluß bekommt. ob die Reaktion primär, wenn auch nur in geringem Maße statthat.

In der Arbeit von *Emmert* und *Asendorf* ist gezeigt worden, daß auch bei Pyridin-Homologen, z. B. α-Picolin, sich noch Carbinole bilden können, allerdings wurden von diesen Autoren nur monosubstituierte Pyridine gewählt. Es war daher wichtig zu untersuchen, ob bei Besetzung der α- und α'-Stellung des Pyridins die Reaktion vielleicht an einer anderen Stelle einsetzen würde. Es war wahrscheinlich, daß in diesem Fall die γ-Stellung bevorzugt würde. Es zeigte sich durch meine Untersuchungen mit α-, α'-Lutidin, daß überhaupt keine Reaktion eintrat.

Auch Pyridinium-Verbindungen, von denen vielleicht ein ähnlicher Reaktionsverlauf hätte erwartet werden können, brachten kein Ergebnis. Das angewandte Pyridiniumbromäthylat wurde durch die Reaktion völlig verharzt.

Schließlich wurde auch die Frage behandelt, ob das Sublimat durch Chloride anderer Metalle abgelöst werden könnte. Es zeigte sich, daß dies nicht der Fall ist. Wenigstens trat bei Anwendung von wasserfreiem Cuprichlorid überhaupt keine Reaktion ein, obwohl das Salz in Aceton löslich ist. Das Magnesium oder Aluminium wurde lediglich verkupfert, sonst war keinerlei Veränderung im Reaktionsgemisch festzustellen.

Nach dem unter 2.) S. 7 dieser Arbeit angenommenen Reaktionsverlauf tritt das Radikal —MgCl an das Aceton und bildet so Radikale von der Formel

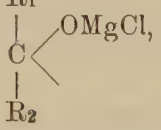


welche dann zum weiteren Ablauf der Reaktion Veranlassung geben. Es trat deshalb die Frage auf, ob man ähnliche Radikale erhalten kann, wenn man statt Magnesium und Quecksilber-Halogenid, Magnesium und eine unzureichende Menge Halogen auf das Aceton wirken läßt.

Die Versuche wurden folgendermaßen angesetzt:

Es wurde zu einem Gemenge von Pyridin und Magnesiumspänen unter kräftigem Rühren eine acetonische Jodlösung Tropfen für Tropfen zufließen lassen. Es konnten aber keine der gewünschten Reaktionserscheinungen beobachtet werden, gleichgültig, wie die Versuche durchgeführt wurden; lediglich die Bildung von Magnesiumjodid wurde festgestellt.

Wenn wir die verschiedenen Reaktionen, die durchgeführt wurden, näher betrachten, so sehen wir, daß die Reaktion nur bei solchen Ketonen eintritt, welche der Pinakon-Bildung fähig sind, daß sie aber bei andern Substanzen mit der Carbonyl-Gruppe, welche durch Reduktion keine Pinakone bilden, ausbleibt. Als einzige Ausnahme erscheint vielleicht der Lävulinsäure-äthylester, von dem ein Pinakon in der Literatur beschrieben ist, der aber trotzdem sich nicht mit dem Pyridin umsetzte. Die Möglichkeit der Pinakon-Bildung scheint also Voraussetzung für die Reaktion zu sein, was darauf hindeutet, daß Radikale der Form



wie sie für die Pinakon-Bildung verlangt werden, nötig sind.

Zwischenprodukte der Reaktion konnten trotz der darauf verwandten Mühe nicht isoliert werden, da diese, soweit sie vorhanden, zu empfindlich sind.

Um die Reaktion trotzdem zu klären, wurde eine andere Methode verwendet, der folgender Gedankengang zugrunde liegt: Der unter 1.) auf Seite 6 angenommene Reaktionsverlauf fordert, daß das Pyridin in Radikale der Formel (I) übergeführt wird. Dieses konnte einigermaßen durch den folgenden Versuch geprüft werden.

Pyridin, Magnesium und Sublimat wurden für sich — ohne Aceton-Zusatz — erhitzt. Es trat mit Magnesium keine nennenswerte Reaktion ein[9]). Beim Ersatz des Magnesiums durch Aluminium, löste sich dieses Metall als Chlorid weitgehend auf, wobei metallisches Quecksilber entstand. In beiden Fällen wurden die Reaktionsprodukte durch die Titration mit Permanganat in alkalischer Lösung darauf geprüft, ob sich durch Reduktion ungesättigte Verbindungen des Pyridins, z. B. Dihydropyridine, gebildet hatten. Es wurden keine nennenswerte Mengen von Permanganat-Lösung entfärbt. Im Magnesium-Versuch wurde zudem das Pyridin nach Abschluß des Versuchs sorgfältig destilliert. Es zeigten sich keinerlei höhersiedenden Produkte wie etwa Derivate der Dipyridyle. Die Versuche ergaben also keinen Anhaltspunkt für die Bildung von Pyridin-Radikalen, d. h. von Substanzen, die aus solchen hätten entstehen müssen. Dadurch wird der Reaktionsverlauf 1.) widerlegt, man müßte denn die ziemlich unwahrscheinliche Annahme machen, daß solche Radikale nur bei Gegenwart von Aceton und anderen Ketonen entstehen.

Die Vorstellung 2.) auf Seite 7 über den Ablauf der Reaktion fordert, daß am Schlusse des Reaktionsverlaufes neben dem Carbinol ein sekundärer Alkohol, z. B. aus Aceton Isopropylalkohol, gebildet wird. Um dieses nachzuprüfen, wurden Ace-

[9]) Ein ähnlicher Versuch mit Magnesium wurde schon von Asendorf ausgeführt.

ton, Pyridin, Magnesium und Sublimat miteinander umgesetzt, wobei Anisol als Lösungsmittel diente. Nach der Reaktion wurde alles Aceton und Pyridin, zum Teil auch noch das Anisol, abdestilliert. Der Rückstand wurde dann mit Anisol aufgenommen, die Lösung mit Eis und Salzsäure hydrolysiert und nun mit Natriumsulfat im Ueberschuß versetzt. Die Anisol-Schicht wurde abgehoben und destilliert. Es wurde festgestellt, daß fast nichts bis zum Kp. des Anisols (160°) überging, also kein Isopropylalkohol entstanden war[10]).

Nach den vorhergehenden Versuchen wird sowohl Reaktionsmechanismus 1.) und 2.) unwahrscheinlich gemacht, und man könnte zur Erklärung folgende, allerdings unsichere Annahme heranziehen:

Das Keton-Radikal substituiert das α-ständige Wasserstoff-Atom am Pyridin-Kern. Diese Wasserstoff-Atome würden dann dazu verbraucht, um Aceton zum Pinakon oder Pyridin zu den stets auftretenden Harzen zu reduzieren.

---

[10]) Zum Vergleich wurde folgender Versuch durchgeführt: Anisol und etwas Isopropylalkohol wurden mit Salzsäure unter Zusatz von Natriumsulfat durchgeschüttelt. Die Anisol-Schicht wurde nun abgehoben und destilliert. Es zeigte sich, daß der Isopropylalkohol daraus ohne Schwierigkeit abdestillierte.

Experimenteller Teil.

Tert. α-Pyridyl-cyclopentanol.

Das als Ausgangsmaterial benutzte Cyclopentanon wurde in guter Ausbeute durch thermische Zersetzung von Adipinsäure, unter Einwirkung von wenig Bariumhydroxyd als Katalysator, gewonnen[11]. Es wurde eine Fraktion verwandt, die in Uebereinstimmung mit der Literatur bei 129° überging.

In 100 g Cyclopentanon werden 15 g Sublimat gelöst. Von dieser Lösung wird ein Anteil von 20 ccm zu 100 g über Kaliumhydroxyd getrocknetem Pyridin und 10 g Magnesiumspänen gegeben. Das Magnesium wurde durch Zugabe von wenig Jod aktiviert. Das Pyridin mit dem Magnesium befand sich dabei in einem Kolben von 500 ccm Inhalt, der einen Rühraufsatz, einen Rückflußkühler und Tropftrichter trug[12]. Durch Erhitzen wird das Gemisch unter Rühren zur Reaktion gebracht. Gewöhnlich ist der Eintritt der Umsetzung mit dem gerade beginnenden Sieden des Pyridins verbunden. Es setzt eine starke Reaktion ein, bei der es notwendig ist, zuweilen von außen durch ein Wasserbad zu kühlen, ohne jedoch den Prozeß ganz abflauen zu lassen. Nach dem ersten heftigen Umsatz wird nun nach und nach der Rest des Cyclopentanons zugegeben. Ist die Hauptumsetzung vorüber, so wird das Reaktionsgemisch unter ständigem Rühren auf dem Wasserbad noch 5 Stunden erwärmt. Nun wird nach einigem Erkalten in eiskalte verdünnte Kalilauge, die in großem Ueberschuß angewandt wird, gegeben. Die Hydrolyse der braunen Masse nimmt einige Zeit in Anspruch. Danach wird Aether zugesetzt, und es

[11]) **Organic Syntheses 1932** Bd. I, 187.

[12]) Ueber die Apparatur vgl. auch **Emmert** und **Asendorf**, B. 72, 1190 (1939).

bilden sich bald zwei Schichten aus, die sich leicht trennen lassen. Die Aether-Schicht und die durch weiteres Ausäthern erhaltenen Anteile werden gut mit Chlorcalcium oder auch Kaliumcarbonat getrocknet. Der Aether wird abgedampft und der Rückstand (A) fraktioniert destilliert. Als Vorlauf geht unverbrauchtes Pyridin weg, schließlich folgt im Destillationsbereich von 130—145° bei 13 mm Druck ein Oel, das durch Abkühlen unter Reiben mit einem Glasstab zum Teil zu Kristallen erstarrt. Der Kristallbrei wird abgesaugt und auf Ton abgepreßt. Bei nochmaligem Destillieren dieser Kristallmasse lag der Kp. 13 mm zwischen 137 und 138°. Das Destillat erstarrt nun beim Reiben mit einem Glasstab sofort zu Prismen. Bei mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther, der sich als Lösungsmittel hier wie auch bei späteren Versuchen, bestens bewährte, werden langgestreckte Prismen, Fp. 84° erhalten. Alle anderen Lösungsmittel wie Benzol, Alkohol, Chloroform usw. lösen die Substanz zu leicht auf und lassen sich daher als Kristallisationsmittel schlecht verwenden. Auch Mischungen verschiedener Lösungsmittel ergeben nicht den gleichen Erfolg wie Petroläther. Die Ausbeute beträgt etwa 40 g, also 20% der Theorie, bezogen auf Pyridin. Die Analyse bestätigt, daß die gefundene Substanz das α-Pyridyl-cyclopentanol ist.

16,67 mg Sbst.: 45,0 mg CO_2, 11,75 mg H_2O.
24,6 mg Sbst.: 1,80 ccm N_2 (17°, 737 mm).

$C_{10}H_{13}ON$ Mol. Gew. 163,11
Ber. C 73,57, H 8,03 N 8,58.
Gef. C 73,62, H 7,89, N 8,35.

Die nächst höhere Fraktion (145—150°), die bei weiterem Destillieren des oben genannten Reaktionsproduktes (A) entsteht, erstarrt gleichfalls zu Kristallen. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol und Petroläther beträgt der Fp. 108°. Dieser Stoff erweist sich durch diesen Schmelzpunkt als das in der Literatur schon be-

schriebene Cyclopentanon-pinakon (1.1'-Dioxy-dicyclopentyl).[13])

Bei weiterem Destillieren des Reaktionsproduktes (A) verbleibt ein harziger Rückstand, der sich nicht mehr aufarbeiten läßt.

Tert. α-Pyridyl-cyclohexanol.

In der oben genannten Apparatur werden 100 g Pyridin über 10 g Magnesiumspänen zum Sieden gebracht. Nun werden in kleinen Anteilen 100 g Cyclohexanon (Kp. 156,5°), das 15 g Sublimat gelöst enthält, zugegeben. Die Reaktion tritt auch hier beim Erwärmen ein, wenn etwas Jod zur Aktivierung zugegeben wird und verläuft ebenfalls zunächst mit großer Heftigkeit. Um den Prozeß zu Ende zu führen, wird zuletzt noch 5 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Darauf wurde das noch warme Reaktionsgemisch in kalte Kalilauge gegeben und mit Aether geschüttelt. Es trat hier eine starke Emulgierung auf, so daß sich der Aether selbst nach Tagen nur unvollkommen absetzte. Daher wurde filtriert, wobei das Metallhydroxyd und klebrige Substanzen auf dem Filter verblieben. Das Filtrat trennte sich dann leicht in eine ätherische und eine wässerige Schicht. Das Filtrieren ist indessen hier eine zeitraubende Arbeit, und man kommt viel rascher zum Ziel, wenn man das Reaktionsgemisch zentrifugiert, vom Bodensatz abhebt und dann erst ausäthert. Die ätherischen Auszüge werden mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether verdunstet und der Rückstand fraktioniert. Bis 140°, bei 12 mm Druck, geht ein Vorlauf über, der hauptsächlich unverbrauchtes Pyridin und Cyclohexanon enthält. Ab 140° destilliert lebhaft der Hauptlauf (B) ab, die Temperatur steigt dabei langsam bis auf 150°. Aus dieser Fraktion scheiden sich bald eiskristallähnliche Gebilde ab, die abgesaugt und abgepreßt werden. Diese Kristalle ergeben bei der nochmaligen Destillation den Kp.

[13]) **Meiser**, B. **32**, 2053 (1899); **Harries** und **Wagner** A. **410**, 37 (1915).

13 mm 143—144°; das Destillat erstarrt sofort zu Kristallblättchen, dem α-Pyridyl-cyclohexanol. Zum Umkristallisieren eignet sich in erster Linie Petroläther. Man kann auch Chloroform oder Benzol benützen, doch ist zu beachten, daß das α-Pyridyl-cyclohexanol davon ziemlich leicht gelöst wird. Der Schmelzpunkt liegt nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 43°. Kurze, quadratische Prismen. Die Ausbeute an α-Pyridyl-cyclohexanol beträgt 30 g, also 13,5% der Theorie, bezogen auf Pyridin.

62,8 mg Sbst.: 171,4 mg CO_2, 47,5 mg H_2O.
129,0 mg Sbst.: 8,90 ccm N_2 (21°, 756 mm).

$C_{11}H_{15}ON$ Mol. Gew. 177,13
Ber.: C 74,52, H 8,54, N 7,91.
Gef.: C 74,43, H 8,46, N 7,96.

Der Nachlauf, der auf die obengenannte Hauptfraktion (B) von 140—150° folgt, destilliert von 150—180°. Die Temperatur steigt dann sprunghaft weiter und führt zu Zersetzungen des nun übergehenden Destillates. Im Kolben verbleibt braunes Harz als Rückstand, das sich nicht weiter verarbeiten läßt. Die Fraktion von 150—180° erstarrte zu Kristallen, die aus Aether oder Petroläther umkristallisiert wurden. Der Schmelzpunkt lag nun bei 128—129°. Die Substanz ist mit dem von *Zelinsky, Nanjetkin* und *Schilow*[14]) erhaltenen 1,1'-Dioxy-dicyclohexyl vom Fp. 128—129° identisch.

1(?)-(α-Pyridyl)-cyclohexen.

Durch Wasserentzug kann aus dem α-Pyridyl-cyclohexanol das 1(?)-(α-Pyridyl)-cyclohexen dargestellt werden. Als wasserentziehende Mittel bewähren sich gut konzentrierte Schwefelsäure oder auch Kaliumbisulfat. Zu 3 g α-Pyridyl-cyclohexanol werden tropfenweise unter Rühren 6 g

[14]) B. **38**, 2801 (1905).

konzentrierte Schwefelsäure gegeben, wobei die zuerst zugegebenen Säure-Anteile ein starkes Ansteigen der Temperatur bewirken. Zuletzt wird noch 1 Stunde auf 100° erhitzt. Die wieder abgekühlte Reaktionsflüssigkeit wird in etwas Eis gegeben und mit Kalilauge alkalisch gemacht. Das Produkt wird ausgeäthert und der Aether-Auszug mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdampfen des Aethers wird unter Atmosphären-Druck destilliert. Destillation im Vakuum ist nicht notwendig, da das α-Pyridyl-cyclohexen thermisch recht beständig ist. Nach einem geringen Vorlauf destilliert die Hauptmenge bei 259° über. Dieser Kp. wurde auch bei nochmaligem Destillieren erhalten. Das α-Pyridyl-cyclohexen ist ein Oel, das auch in Eis-Kochsalz-Mischung nicht erstarrt. Bromwasser oder Kaliumpermanganat-Lösung werden in der Kälte sofort entfärbt, also enhält die Substanz eine olefinische Bindung. Die Ausbeute beträgt 2 g, also 74% der Theorie, bezogen auf α-Pyridyl-cyclohexanol.

71,9 mg Sbst.: 218,3 mg CO_2, 53,0 mg H_2O.

31,0 mg Sbst.: 2,40 ccm N_2 (18°, 743 mm).

$C_{11}H_{13}N$ Mol. Gew. 159,11

Ber. C 82,96, H 8,23, N 8,80.

Gef. C 82,90, H 8,25, N 8,88.

Auch mit Kaliumbisulfat kann die Wasser-Abspaltung durchgeführt werden. Die Umsetzungstemperatur wird hier etwas höher gewählt, nämlich zu 150°, und diese Temperatur wird einige Stunden eingehalten. Die Aufarbeitung und die Ausbeute sind ähnlich wie bei der Anwendung von Schwefelsäure.

Tert. α-Pyridyl-borneol.

100 g „synthetischer Campher" werden in möglichst wenig Pyridin gelöst. Dieser Lösung werden 25 g Aluminiumgries zugesetzt und die Mischung unter Rühren erwärmt. Ebenso werden in 100 g Pyridin 50 g Sublimat in der Wärme gelöst

und davon zuerst 20 ccm zu der Campher-Lösung gegeben. Einige Körnchen Jod leiten auch hier die Reaktion bald ein. Unter starker Erwärmung geht diese weiter, wobei Verfärbung nach Braunrot eintritt. Mehrmals muß gekühlt werden, und wenn schließlich der Prozeß langsamer verläuft, wird nach und nach der Rest der Sublimat-Lösung zugesetzt. Sodann wird noch 10 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die etwas erkaltete Reaktionsmasse, die ziemlich zähflüssig ist, wird in ein Gemisch von 1 Teil konzentrierter Salzsäure und 1 Teil Eis gegeben und dabei von außen noch mit Eis gekühlt. Nach der Hydrolyse wird abgesaugt, wobei nicht gelöste Bestandteile auf dem Filter zurückbleiben. Das Filtrat enthält u. a. das entstandene α-Pyridyl-borneol als nicht flüchtiges Hydrochlorid neben viel Campher. Nun wird solange mit Wasserdampf destilliert, bis in den zuletzt übergehenden Destillationsanteilen kein Campher mehr durch dessen Geruch nachweisbar ist. Danach wird der Rückstand mit Kalilauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die Aether-Auszüge werden mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abgedampft. Beim Fraktionieren des Rückstandes geht unter 12 mm Druck zuerst ein Vorlauf bis 150° über, danach folgt das Carbinol als dicke Flüssigkeit, das neben wenig anderen Bestandteilen bei 150—160° übergeht. Bei nochmaliger Destillation ging die Hauptmenge im Siedebereich 155—157° unter 12 mm Druck über. Das α-Pyridyl-borneol ist eine farblose Flüssigkeit von nur schwachem Camphergeruch. Ausbeute etwa 15 g. also 5% der Theorie, bezogen auf Pyridin.

62,8 mg Sbst.: 179,75 mg CO_2, 50,55 mg H_2O.

26,65 mg Sbst.: 1,45 ccm N_2 (23°, 736 mm).

$C_{15}H_{21}ON$ Mol. Gew.: 231,17

Ber.: C 77,87, H 9,16, N 6,06.

Gef.: C 78,08 H 9,01, N 6,08.

Bei einem weiteren Versuch wurden angewandt: 50 g Campher, 50 g Pyridin, 50 g Aluminiumgries und 100 g Sublimat.

Die Ausbeute betrug hier 10 g α-Pyridyl-borneol, also etwa 7% der Theorie, bezogen auf Pyridin. Es läßt sich daher durch Zusatz von viel Aluminium und Sublimat eine etwas größere Ausbeute erzielen.

α-Chinolyl-dimethyl-carbinol.

In 100 g Aceton werden 50 g Sublimat durch leichtes Erwärmen gelöst, alsdann wird noch wenig Jod zugegeben. Von dieser Lösung werden 20 ccm zu 100 g frisch destilliertem Chinolin (Kp. 237°) und 25 g Aluminiumgries gegeben und gerührt. Durch Erhitzen auf dem Wasserbad wird die Reaktion eingeleitet, die anfänglich noch nicht allzu heftig verläuft. In dem Maße, wie die Erhitzung des Reaktionsgemisches zunimmt, werden 100 g Toluol nach und nach zugetropft. Es wurde dieses Verdünnungsmittel angewandt, um erstens der starken Verharzungstendenz, die das Chinolin bei solchen Versuchen zeigt, vorzubeugen und zweitens, um am Schlusse der Reaktion noch eine genügend dünnflüssige Masse zu besitzen. Nach und nach wird alsdann der Rest der Sublimatlösung zugegeben, wobei zeitweise noch gekühlt werden muß. Der Prozeß wurde durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt, welches daran zu erkennen ist, daß der Aluminiumgries völlig zerfallen ist und das Reaktionsgemisch seinen rotbraunen Farbton nicht mehr ändert. Gewöhnlich dauert dieser Vorgang 10-15 Stunden. Die noch warme Masse wird in Eis und einen Ueberschuß von Kalilauge gegeben. Sobald die Hydrolyse beendet ist, wird mehrfach ausgeäthert, was bei Anwendung von Aluminiumgries wesentlich einfacher ist wie bei der Verwendung von Magnesium, dessen Hydroxyd in Kalilauge nicht löslich ist und eine starke Emulgierung des Reaktionsgemisches verursacht.

Die Aether-Auszüge werden mit Chlorcalcium getrocknet und dann der Aether abgedampft. Es wurde zunächst bei 12 mm Druck bis 150° der Vorlauf aufgefangen; er enthält hauptsächlich Toluol

und Chinolin. Geht man zu höheren Temperaturen über, so tritt starkes Schäumen ein, das auf Zersetzungserscheinungen im Destillationsgemisch hindeutet. Es muß daher im Hochvakuum weiter destilliert werden. Bei einem abgelesenen Druck[15]) von 0,2-0,3 mm destillierte aus obigem Rückstand ein geringer weiterer Vorlauf von 100—120°, danach folgte von 120—125° die Fraktion, welche das Carbinol enthielt. Die Temperatur steigt hierauf sprunghaft weiter und führt nur noch zu wenig Destillat. Es ist notwendig, das Carbinol nochmals zu destillieren, da sonst die weitere Reinigung auf Schwierigkeiten stößt. Der Siedepunkt wurde wiederum außer einem kleinen Vorlauf und Nachlauf, die beide verworfen wurden, zu 120—125° bei 0,2 mm Druck gefunden. Es gelang nicht, durch Abkühlen und Reiben mit einem Glasstab das Carbinol zur Kristallisation zu bringen.

Die Substanz wurde über ihr Pikrat, das in benzolischer Lösung hergestellt wurde, weitergereinigt. Nach zweimaligem Umkristallisieren wurde das Pikrat wieder mit Natronlauge zerlegt und das Carbinol mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein Oel, das nun nochmals destilliert wurde, Kp. 0,2 mm 123°. Jetzt erstarrte das Destillat nach Abkühlen und Reiben mit einem Glasstab völlig. Mit diesen einmal erhaltenen Kristallen war es möglich, noch nicht über das Pikrat gereinigte Substanzmengen anderer Ansätze zur Kristallisation zu bringen. α-Chinolyl-dimethyl-carbinol läßt sich gut aus Petroläther umkristallisieren. Es ist ziemlich löslich in Ligroin, Aether, Benzol usw. Nach mehrfachem Umkristallisieren beträgt sein Smp. 67°. Seidenglänzende, langgestreckte, quadratische Prismen. Ausbeute etwa 40 g, das sind 27,5% der Theorie, bezogen auf Chinolin.

---

[15]) Die Siedepunktsangaben bei so tiefen Drucken können schon wegen der Druckschwankungen nicht sehr genau sein. Sie sollen nur einen Anhaltspunkt geben.

25.02 mg Sbst.: 70.8 mg CO_2, 15.6 mg H_2O.

24 mg Sbst.: 1,55 ccm N_2 (22°, 746 mm).

$C_{12}H_{13}ON$ Mol. Gew.: 187,11

Ber.: C 76,96, H 7,00 N 7,49.

Gef.: C 77,17, H 6,97, N 7,34.

Das Pikrat kristallisiert in quadratischen Prismen. Fp. 110°.

Darstellung des α-Chinolyl-dimethyl-carbinols aus Chinaldinsäure-methylester durch die Grignard'sche Reaktion.

a) Chinaldinsäure-methylester.

Die Veresterung der von *Merck* bezogenen Chinaldinsäure wurde etwa nach den Angaben von *Besthorn* und *Ibele*[16]) durchgeführt. — 10 g Chinaldinsäure (Fp. 156°) werden in 30 ccm absolutem Methylalkohol gelöst und noch 2 ccm mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigtem Methanol zugegeben. Diese Lösung wird nun 10 Stunden im Sieden gehalten. Nach Abdestillieren des Alkohols wird der Rückstand in kaltem Wasser aufgenommen und alsdann filtriert. Die filtrierte Lösung wird mit einem Ueberschuß einer Kaliumbicarbonat-Lösung versetzt, worauf sich der rohe Methylester als weißer Kristallbrei ausscheidet. Er wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute beträgt 9 g, Fp. 85°.

b) α-Chinolyl-dimethyl-carbinol.

Zunächst wird aus 1,8 g Magnesium, 11,5 g Methyljodid und 20 g absol. Aether unter den üblichen Bedingungen eine Lösung von Methyl-magnesium-jodid hergestellt. In diese Lösung werden 5 g Chinaldinsäure-ester, der in we-

[16]) B. **39**, 2332. (1906).

nig Aether gelöst ist, eingetropft. Jeder Tropfen bewirkt an der Einfallstelle einen grünen Niederschlag, der beim Schütteln wieder verschwindet. Das Reaktionsprodukt wird mit kalter Kalilauge hydrolysiert und mit Aether das Carbinol ausgezogen. Die Aether-Auszüge werden mit Chlorcalcium getrocknet und dann der Aether abgedampft. Der Rückstand erstarrt sofort zu Kristallen des α-Chinolyl-dimethyl-carbinols, die aus Petroläther umgelöst, den Fp. 67° besitzen. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt des so erhaltenen α-Chinolyl-dimethyl-carbinols stimmen mit der aus Chinolin und Aceton gewonnenen Substanz überein.

α-Chinolyl-methyl-äthyl-carbinol.

Zu einem Gemisch von 100 g Chinolin und 100 g Toluol werden 25 g Aluminiumgries und etwas Jod gegeben. Zugleich löst man in 100 g Methyl-äthyl-keton unter Erwärmen 50 g Sublimat und läßt von dieser Lösung 20 ccm in das Chinolin-Toluol-Gemisch einfließen. Durch Erwärmen auf etwa 80° wird die Reaktion eingeleitet, die sehr energisch verläuft und, wie schon mehrfach beschrieben, durchgeführt wird. Das Reaktionsprodukt wird mit kalter Kalilauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die Aether-Auszüge werden mit Chlorcalcium getrocknet und das nach dem Abdampfen des Aethers zurückbleibende Oel fraktioniert. Bei einem Druck von 12 mm ging bis 175° ein Vorlauf über, der hauptsächlich unverbrauchtes Methyl-äthyl-keton und Chinolin und wohl auch Pinakon enthielt, danach wurde bei einem Druck von 0,4—0,5 mm weiterdestilliert. Bis 130° destillierte noch eine kleine Flüssigkeitsmenge ab, dann folgte von 130—140° eine größere Fraktion, die sich bei der näheren Untersuchung als das gesuchte Carbinol erwies, das natürlich noch nicht ganz rein war. Durch mehrmaliges Destillieren erhielt ich für das Carbinol einen Kp. 126—128° bei einem abgelesenen Druck von 0,1 mm. Das so gewonnene α-Chinolyl-methyl-äthyl-carbinol ist eine farblose Flüssigkeit von

angenehmem Geruch. Es ließ sich nicht zur Kristallisation bringen, und es wurde daher versucht, durch die Darstellung des Pikrates eine weitere Reinigung zu erzielen. Das Pikrat konnte ohne Schwierigkeit aus benzolischer Lösung gewonnen werden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren betrug der Fp. 92—93°. Durch Schütteln des Pikrates mit überschüssiger Natronlauge und Aether kann das freie Carbinol wiedergewonnen werden. Die Aetherauszüge werden mit Kaliumcarbonat getrocknet und dann der Aether abgedampft. Es hinterbleibt ein Oel, das nochmals destilliert wird. Der Siedepunkt wurde nun bei einem abgelesenen Druck von 0,1 mm zu 126—127° gefunden. Auch jetzt war das Carbinol nicht zur Kristallisation zu bringen. Die Ausbeute betrug 35 g, also 22% der Theorie, bezogen auf Chinolin.

51,55 mg Sbst.: 147,0 mg CO_2, 33,9 mg H_2O.

28,6 mg Sbst.: 1,80 ccm N_2 (24°, 746 mm).

$C_{13}H_{15}ON$ Mol. Gew.: 201,13

Ber.: C 77,56 H 7,52 N 6,97.

Gef.: C 77,77, H 7,34, N 7,09.

Das oben genannte Pikrat kristallisiert in kleinen Prismen. Fp., wie oben schon angegeben, 92—93°.

Tert. α-Chinolyl-cyclohexanol.

Unter Erwärmen werden 50 g Sublimat in 100 g Cyclohexanon gelöst und von dieser Lösung zunächst 20 ccm zu 100 g Chinolin und 50 g Aluminiumgries gegeben. Durch Erwärmen des Gemischs tritt bald die Reaktion ein. Es werden nun nach und nach 100 g Toluol zugetropft. Dann wird in weiteren Anteilen von 20 ccm die Cyclohexanon-Lösung zugegeben und durch 15-stündiges Erwärmen die Umsetzung zu Ende geführt. Das Reaktionsgemisch wird nun alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die Aether-Auszüge werden wie üblich aufgearbeitet und der vom Aether befreite Rückstand destilliert. Der Vorlauf wurde

verworfen, alsdann wurde eine Fraktion von 200—250° und 0,4 mm Druck aufgefangen. Aus dieser wird in benzolischer Lösung das α-Chinolyl-cyclohexanol als Pikrat gefällt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol beträgt der Fp. 145°. Das so gereinigte Pikrat wurde mit Natriumhydroxyd-Lösung zerlegt und mit Aether das freie Carbinol aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Aethers kristallisierte der gesamte Rückstand. Die Kristalle lassen sich gut aus Petroläther umkristallisieren, wobei wenig Tierkohle zur Entfärbung zugesetzt wurde. Fp. 66°.

Durch Einimpfen mit diesem gereinigten Carbinol ließ sich auch die nochmals destillierte Fraktion von 200—250° eines weiteren Versuchs zur Kristallisation bringen. Es erstarrt fast das gesamte Rohcarbinol zu einem Kristallbrei. Die Ausbeute an Carbinol betrug bei diesem Versuch nach der Umkristallisation etwa 30 g, das sind 17% der Theorie, bezogen auf Chinolin.

29,5 mg Sbst.: 85,7 mg CO_2, 19,9 mg H_2O.
55,4 mg Sbst.: 3,05 ccm N_2 (23°, 744 mm).
$C_{15}H_{17}ON$ Mol. Gew.: 227,14
Ber.: C 79,24, H 7,54, N 6,16.
Gef.: C 79,23, H 7,54, N 6,21.

Pikrat: Kleine, quadratische Prismen, Fp. 145°.

Lebenslauf.

Am 24. Dezember 1915 wurde ich als Sohn des Lehrers Ludwig Pirot und dessen Ehefrau Klara Pirot, geb. Disser, in Hetschbach im Odenwald geboren. Von Ostern 1922 bis 1926 besuchte ich die Volksschule daselbst und trat nach dem Umzug des Vaters nach Jügesheim in die Oberrealschule am Friedrichsplatz zu Offenbach am Main ein. Im März 1934 verließ ich diese Schule mit dem Zeugnis der Reife. Ich wandte mich dem Studium der Chemie zu. Zunächst war ich an der Universität Frankfurt immatrikuliert und zwar von Herbst 1934 bis 1937. Hier legte ich März 1936 das erste Verbandsexamen ab. Danach siedelte ich an die Universität Würzburg über, wo ich Herbst 1938 das zweite Verbandsexamen bestand. Von November 1938 bis Februar 1940 war ich mit der Abfassung der vorliegenden Arbeit unter der Leitung von Herrn Professor Dr. B. Emmert beschäftigt. Am 22. Mai 1939 erhielt ich die Berechtigung, den Titel Diplomchemiker zu führen. Seit Juni 1939 bin ich Hilfsassistent am Chemischen Institut der Universität Würzburg.

Würzburg, im Februar 1940.

Ernst Pirot.